

MANUFACTURING METHOD OF SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

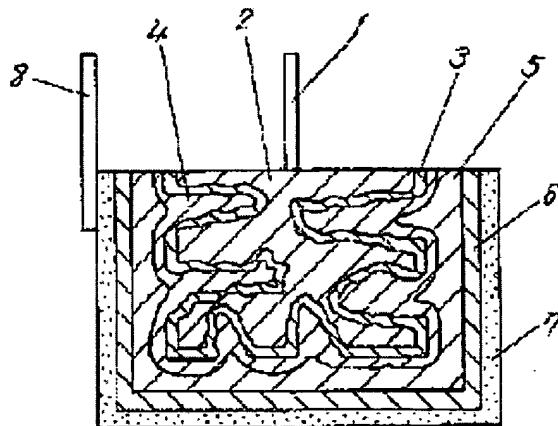
Patent number: JP2001167980
Publication date: 2001-06-22
Inventor: HAYASHI CHIHARU; IGAKI EMIKO; SHIMADA HIROSHI
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
 - **international:** H01G9/028; H01G9/04
 - **european:**
Application number: JP19990344485 19991203
Priority number(s):

Abstract of JP2001167980

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolytic capacitor of superior impedance properties that is manufactured by reducing the number of forming processes for conductive polymer to improve productivity.

SOLUTION: A dielectric oxide coating film layer 3 is on a porous anode body 2 having a valve-acting metal, and the surface of the anode body 2 is impregnated with polymerization solvent containing heterocyclic monomer and oxide solvent which does not exceed a pH of 4 individually, to form a first conductive polymer layer 4 through chemical oxidative polymerization, and continuously, it is impregnated with mixed solvent containing heterocyclic monomer and oxidizing agent, to form a second conductive polymer layer 5 through chemical oxidative polymerization, in a manufacturing method of the solid electrolytic capacitor.

- 1 陽極導出線
- 2 陽極体
- 3 電極体酸化皮膜層
- 4 第1の導電性高分子層
- 5 第2の導電性高分子層
- 6 カーボン層
- 7 電極接着層
- 8 陰極導出線



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-167980

(P2001-167980A)

(43)公開日 平成13年6月22日(2001.6.22)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 G 9/028

9/04

識別記号

3 0 7

F I

H 01 G 9/04

9/02

テマコト^{*}(参考)

3 0 7

3 3 1 H

3 3 1 F

3 3 1 G

審査請求 未請求 請求項の数8 O.L (全6頁)

(21)出願番号

特願平11-344485

(22)出願日

平成11年12月3日(1999.12.3)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 林 千春

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 井垣 恵美子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 島田 博司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

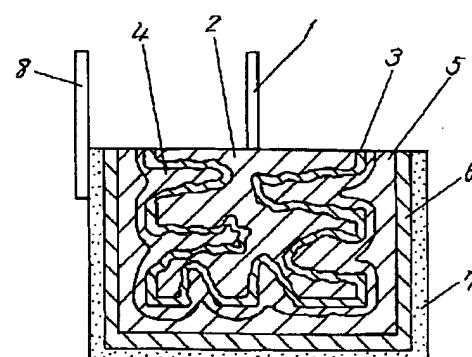
(54)【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

(57)【要約】

【課題】 導電性高分子の形成工程の回数を低減し、生産性を向上させるとともにインピーダンス特性に優れた固体電解コンデンサを得ることを目的とする。

【解決手段】 弁作用金属を有する多孔質体の陽極体2に誘電体酸化皮膜層3を形成し、この陽極体2の表面に複素環式モノマーを含有する重合溶液とpH4以下の酸化溶液とを個々に含浸させて化学酸化重合により第1の導電性高分子層4を形成し、続いて複素環式モノマーと酸化剤を含有する混合溶液に含浸させて化学酸化重合により第2の導電性高分子層5を形成する固体電解コンデンサの製造方法である。

- 1 陽極導出線
- 2 陽極体
- 3 誘電体酸化皮膜層
- 4 第1の導電性高分子層
- 5 第2の導電性高分子層
- 6 カーボン層
- 7 導電性接着層
- 8 陰極導出線



【特許請求の範囲】

【請求項1】 幷作用金属からなる多孔質体の陽極体に誘電体酸化皮膜層を形成し、この陽極体の表面に複素環式モノマーを含有する重合溶液とpH4以下の酸化溶液とを個々に含浸させて化学酸化重合により第1の導電性高分子層を形成し、続いて複素環式モノマーと酸化剤を含有する混合溶液に含浸させて化学酸化重合により第2の導電性高分子層を形成した後、この第2の導電性高分子層上に陰極層を形成する固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項2】 酸化溶液が水溶液中で強酸イオンを解離する酸からなるものである請求項1に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項3】 酸化溶液が化学酸化重合中に強酸イオンを生成する酸からなるものである請求項1に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項4】 酸化溶液に酸を添加する請求項2または3に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項5】 複素環式モノマーがピロールおよび/またはチオフェンであり、導電性高分子層がポリピロールおよび/またはポリチオフェンである請求項1に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項6】 複素環式モノマーのチオフェンがエチレンジオキシチオフェンであり、導電性高分子層がポリエチレンジオキシチオフェンである請求項5に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項7】 第1の導電性高分子層を複素環式モノマーを含有する重合溶液とpH4以下の酸化溶液とに個々に含浸させて洗浄、修復化成、乾燥する工程を少なくとも2回繰り返し行って形成し、かつ第2の導電性高分子層を複素環式モノマーと酸化剤を含有する混合溶液に含浸させて乾燥する工程を少なくとも2回繰り返し行って形成し、その後修復化成をするようにした請求項1に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項8】 洗浄する工程が電解質を含む水溶液中で行うようにする請求項7に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は化学酸化重合により形成される導電性高分子層を備えた固体電解コンデンサの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の高周波化に伴って、電子部品である電解コンデンサにも高周波領域でのインピーダンス特性（以下ESR特性と記す）に優れた大容量の電解コンデンサが求められてきている。

【0003】固体電解コンデンサにおいても例外ではなく、これらを実現するために陽極の表面状態、誘電体酸化皮膜の形成方法、電解質の改善、陰極の表面状態、コ

ンデンサ素子の構造などあらゆる角度から改善、検討がなされている。

【0004】図2に代表的な固体電解コンデンサ素子の構成を断面図を示す。図2に示すように、アルミニウムやタンタル等の弁作用を有するエッチングされた金属箔や焼結体11を陽極酸化して誘電体酸化皮膜層12を形成した陽極体の表面に導電性高分子層13を形成し、この導電性高分子層13の表面にカーボン層14及び銀層15を順次積層して陰極層を形成し、最後に樹脂モールドなどで外装部（図示せず）を形成して構成されている。なお、16は陽極導出部、17は陰極引出線である。

【0005】上記導電性高分子層13の形成方法としては、例えば米国特許第4697001号明細書並びに図面に開示されているように、多孔質のコンデンサ素子をモノマーを含むモノマー溶液と酸化剤を含む酸化溶液に個々に繰り返し浸漬することにより、多孔質体の内部に導電性高分子層13を形成させる方法が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記導電性高分子層13の形成方法において、モノマー溶液と酸化溶液の2つの溶液のうち、一方の溶液を含浸させた多孔質体を他方の溶液に浸漬させると先に多孔質体に含浸させておいた溶液がもう一方の溶液中に拡散して多孔質体の内部の溶液濃度が低下してしまい、多孔質体の内部の導電性高分子の被覆量が少なくなってしまうため、容量特性やインピーダンス特性の劣化が起きていた。

【0007】そのために、多孔質体の内部の誘電体酸化皮膜上を連続した導電性高分子で被覆し、本来の容量を完全に引き出し、かつESR特性が低い固体電解コンデンサを得るには、導電性高分子層13の形成する工程を數十回繰り返す必要があり、生産性が非常に悪いという課題を有していた。

【0008】また、導電性高分子層13の形成する工程を数多く繰り返してできた導電性高分子層13は、導電性高分子間の抵抗が高くなりESR特性が向上しないという課題を有していた。

【0009】本発明はこのような課題を解決し、導電性高分子層の形成する工程の回数を低減し、生産性を向上させるとともにESR特性に優れた固体電解コンデンサの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためには本発明は、弁作用金属を有する多孔質体の陽極体に誘電体酸化皮膜層を形成し、この陽極体の表面に複素環式モノマーを含有する重合溶液とpH4以下の酸化溶液とを個々に含浸させて化学酸化重合により第1の導電性高分子層を形成し、続いて複素環式モノマーと酸化剤を含有する混合溶液に含浸させて化学酸化重合により第2の

導電性高分子層を形成する方法としたものである。

【0011】この方法により、導電性高分子層の形成工程の回数を低減し、生産性を向上させるとともにE S R特性に優れた固体電解コンデンサを得ることができるものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、弁作用金属を有する多孔質体の陽極体に誘電体酸化皮膜層を形成し、この陽極体の表面に複素環式モノマーを含有する重合溶液とpH4以下の酸化溶液とを個々に含浸させて化学酸化重合により第1の導電性高分子層を形成し、続いて複素環式モノマーと酸化剤を含有する混合溶液に含浸させて化学酸化重合により第2の導電性高分子層を形成した後、この第2の導電性高分子層上に陰極層を形成する製造方法としたもので、この方法により、導電性高分子の化学酸化重合における反応速度を促進させることができるために、多孔質体の内部に最初に含浸させた溶液が次の溶液に浸漬したときに最初の溶液が溶出する前に化学酸化重合が開始されるので、多孔質体の内部に多くの導電性高分子を形成でき、導電性高分子の形成回数を数回に低減できるという作用を有する。

【0013】なお、酸化溶液のpH値が4を越えると、1回の化学酸化重合による導電性高分子の形成が少なくなるので効果が発揮できず、化学酸化重合回数が増えてしまう。

【0014】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、pH4以下の酸化溶液が水溶液中で強酸イオンを解離する酸からなるものである製造方法であり、この方法により、複素環式モノマーを化学酸化重合させる重合効果が高く、また導電性の高い導電性高分子層を得ることができるという作用を有する。

【0015】請求項3に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、酸化溶液が化学酸化重合中に強酸イオンを生成する酸からなるものである製造方法であり、この方法により、多孔質体の内部での酸化溶液のpHが指數関数的に小さくなり、それに伴い化学重合反応が加速度的に速くなるため、導電性高分子層の形成がさらに容易に達成することができるという作用を有する。

【0016】請求項4に記載の発明は、請求項2または3に記載の発明において、酸化溶液に酸を添加するようにした製造方法であり、この方法により酸化溶液の相溶性が向上し、低温でも溶質の析出や分離が起こりにくくなり、温度による反応速度の制御がより容易になり、安定な導電性高分子層を得ることができるという作用を有する。

【0017】請求項5に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、複素環式モノマーがピロールおよび/またはチオフェンであり、導電性高分子層がポリピロールおよび/またはポリチオフェンとした製造方法であり、この方法により、化学酸化重合効率および導電性の

高い導電性高分子層を得ることができるという作用を有する。

【0018】請求項6に記載の発明は、請求項5に記載の発明において、複素環式モノマーのチオフェンがエチレンジオキシチオフェンであり、導電性高分子層がポリエチレンジオキシチオフェンとした製造方法であり、この方法により、化学酸化重合効率および導電性がさらに高い導電性高分子層を得ることができるという作用を有する。

【0019】なお、エチレンジオキシチオフェンの中でも特に3,4-エチレンジオキシチオフェンを用いるのが好ましい。

【0020】請求項7に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、第1の導電性高分子層を複素環式モノマーを含有する重合溶液とpH4以下の酸化溶液とに個々に含浸させて洗浄、修復化成、乾燥する工程を少なくとも2回繰り返し行って形成し、かつ第2の導電性高分子層を複素環式モノマーと酸化剤を含有する混合溶液に含浸させて乾燥する工程を少なくとも2回繰り返し行って形成し、その後修復化成をするようにした製造方法であり、この方法により、多孔質体の細孔の深部まで連続した導電性高分子層を形成することができるので、容量特性およびE S R特性に優れた固体電解コンデンサを得ることができるという作用を有する。

【0021】請求項8に記載の発明は、請求項7に記載の発明において、洗浄する工程が電解質を含む水溶液中で行うようにした製造方法であり、この方法により、導電性高分子層の鉄濃度を極端に低く抑えることができるため、E S R特性をさらに良好にすることができるという作用を有する。

【0022】以下、本発明の具体的な実施の形態について説明する。

【0023】図1は本発明の実施の形態による固体電解コンデンサの構成を概念的に示した断面図であり、同図において、1はタンタル線等の弁作用金属からなる陽極導出線、2は陽極導出線1の一端部が表出するように陽極導出線1を埋設した弁作用金属微粉末を成形焼結して得られた多孔質体の陽極体、3はこの陽極体2の表面に陽極酸化により形成された誘電体酸化皮膜層、4はこの誘電体酸化皮膜層3の表面に化学酸化重合により形成された第1の導電性高分子の固体電解質層、5は第1の導電性高分子の固体電解質層4上に形成された第2の導電性高分子の固体電解質層、6はカーボン層、7は導電性接着層、8はこの導電性接着層7に接続された陰極引出線である。

【0024】このように構成された本発明の固体電解コンデンサは、上記陽極導出線1及び陰極引出線8の一部が外部に表出するようにして図示しない外装樹脂で被覆することによって構成したものである。

【0025】次に、本発明の具体的な実施の形態につい

て説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0026】(実施の形態1)まず、タンタル粉末をリード線とともに成形した後、焼結して $0.3\text{mm} \times 3.0\text{mm} \times 4.0\text{mm}$ の陽極体を形成した後、この陽極体の表面をリン酸水溶液を用いて化成電圧20Vで化成して誘電体酸化皮膜を形成した。

【0027】次に、上記陽極体をエチレングリコールを10wt%含有する水溶液に複素環式モノマーとしてピロールを 1.0mol/l 、ドーパントとしてアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムを 0.25mol/l となるように調整した重合溶液に5分間浸漬して引き上げ、直ちにエチレングリコールを10wt%含有する水溶液に酸化剤として硫酸鉄(III)を 0.75mol/l となるように調整した酸化溶液(この時のpHは0.5であった)に10分間浸漬して引き上げた後、この陽極体を洗浄して修復化成し乾燥(100°C)を行った。この一連の操作を5回繰り返して第1の導電性高分子層を形成した。

【0028】次に、エチレングリコールを10wt%含有する水溶液に複素環式モノマーとしてピロールを 1.0mol/l 、酸化剤としてp-トルエンスルホン酸第2鉄を 0.75mol/l 、ドーパントとしてアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムを 0.15mol/l となるように調整した混合溶液に5分間浸漬して引き上げて乾燥(120°C)した。この一連の操作を2回繰り返し行って第2の導電性高分子層を得た。その後カーボン層、導電性接着層を順次形成して陰極引出線を接続して、最後に陽極導出線及び陰極引出線の一部が外部に表出するように外装樹脂で被覆してタンタル固体電解コンデンサを作製した(Dサイズ: $7.3 \times 4.3 \times 2.8\text{mm}$)。

【0029】(実施の形態2)上記実施の形態1において、硫酸鉄(III)の濃度を 0.5mol/l (この時のpHは1.5であった)にした以外は実施の形態1と同様にしてタンタル固体電解コンデンサを作製した。

【0030】(実施の形態3)上記実施の形態1において、硫酸鉄(III)の濃度を 0.2mol/l (この時のpHは3.4であった)にした以外は実施の形態1と同様にしてタンタル固体電解コンデンサを作製した。

【0031】(実施の形態4)上記実施の形態1において、硫酸鉄(III)の濃度を 0.15mol/l (この時のpHは4.2であった)にした以外は実施の形態1と同様にしてタンタル固体電解コンデンサを作製した。

【0032】(実施の形態5)上記実施の形態1において、硫酸鉄(III)の代わりにペルオキソ2硫酸アンモニウムに硫酸を添加した(この時のpHは1.0になるように硫酸で調整した)を用いた以外は実施の形態1と同様にしてタンタル固体電解コンデンサを作製した。

【0033】(実施の形態6)上記実施の形態1におい

て、複素環式モノマーとしてピロールの代わりにエチレンジオキシチオフェンを用いた以外は実施の形態1と同様にしてタンタル固体電解コンデンサを作製した。

【0034】(実施の形態7)上記実施の形態1において、導電性高分子層の形成をエチレングリコールを10wt%含有する水溶液に複素環式モノマーとしてピロールを 1.0mol/l 、ドーパントとしてアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムを 0.25mol/l となるように調整した重合溶液に5分間浸漬して引き上げ、直ちにエチレングリコールを10wt%含有する水溶液に酸化剤として硫酸鉄(III)を 0.5mol/l となるように調整した酸化溶液(この時のpHは1.0であった)に10分間浸漬して引き上げた後、この陽極体を1%のクエン酸水溶液で洗浄して、続いて修復化成して乾燥(100°C)を行った。この一連の操作を3回繰り返して第1の導電性高分子層を形成した。

【0035】次に、エチレングリコールを10wt%含有する水溶液に複素環式モノマーとしてエチレンジオキシチオフェンを 1.0mol/l 、酸化剤としてp-トルエンスルホン酸第2鉄を 0.75mol/l 、ドーパントとしてアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムを 0.15mol/l となるように調整した混合溶液に5分間浸漬して引き上げて乾燥(120°C)した。この一連の操作を2回繰り返し行った後、湯洗、修復化成、乾燥(80°C)して第2の導電性高分子層を得た以外は実施の形態1と同様にしてタンタル固体電解コンデンサを作製した。

【0036】(比較例1)上記実施の形態1において、導電性高分子層の形成をエチレングリコールを10wt%含有する水溶液に複素環式モノマーとしてピロールを 1.0mol/l 、ドーパントとしてアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムを 0.25mol/l となるように調整した重合溶液に5分間浸漬して引き上げ、直ちにエチレングリコールを10wt%含有する水溶液に酸化剤としてp-トルエンスルホン酸第2鉄を 0.5mol/l となるように調整した酸化溶液(この時のpHは5.0であった)に10分間浸漬して引き上げた後、水洗して修復化成を行い乾燥(100°C)した。この一連の操作を15回繰り返して導電性高分子層を形成した以外は実施の形態1と同様にしてタンタル固体電解コンデンサを作製した。

【0037】(比較例2)上記実施の形態1において、導電性高分子層の形成をエチレングリコールを10wt%含有する水溶液に複素環式モノマーとしてチオフェンを 1.0mol/l 、酸化剤としてp-トルエンスルホン酸第2鉄を 0.5mol/l 、ドーパントとしてアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムを 0.15mol/l となるように調整した混合溶液(酸化溶液としてのpHは6.6であった)に5分間浸漬して引き上げて乾燥(120°C)した。この一連の操作を15回繰り返し

行った後、水洗、修復化成、乾燥(80°C)して導電性高分子層を形成した以外は実施の形態1と同様にしてタンタル固体電解コンデンサを作製した。

【0038】以上のように作製した本発明の実施の形態1~7と比較例1および2のタンタル固体電解コンデン

サについて、120Hzでの容量特性、100kHzでのインピーダンス特性、漏れ電流(定格電圧印加後30秒値)を比較した結果を(表1)に示す。

【0039】

【表1】

	酸化溶液のpH値	容量特性(μF)	ESR特性(100kHz)	漏れ電流(μA, 30s)
本発明の実施の形態1	0.5	150	25	10
本発明の実施の形態2	1.5	144	28	12
本発明の実施の形態3	3.4	138	30	15
本発明の実施の形態4	4.2	130	35	20
本発明の実施の形態5	1.0	152	23	9
本発明の実施の形態6	0.5	154	22	8
本発明の実施の形態7	1.0	158	20	5
比較例1	5.0	125	70	100
比較例2	6.6	110	95	120

【0040】(表1)から明らかなように、本発明の実施の形態1~4のタンタル固体電解コンデンサは、pH値が大きくなるにつれて多孔質体の内部の誘電体酸化皮膜上の導電性高分子層が徐々に少なく形成されてしまうので、容量特性、ESR特性、漏れ電流とも悪化傾向にあるが、比較例よりは優れている。しかし、pH値が4を越えると容量特性、ESR特性、漏れ電流特性が比較例に近づくので、pH値は4以下が好ましい。

【0041】また、実施の形態5のタンタル固体電解コンデンサは、酸化溶液として化学酸化重合中に強酸イオンを生成するペルオキソ2硫酸アンモニウムを用いたものであり、実施の形態6のタンタル固体電解コンデンサは、複素環式モノマーとしてピロールおよびチオフェンを用いたものであるが、いずれも比較例に比べて優れた容量特性、ESR特性、漏れ電流特性を示すことができた。

【0042】さらには、実施の形態7のタンタル固体電解コンデンサは、第1の導電性高分子層を形成する際に、化学酸化重合した後に電解質を添加した水溶液中で洗浄する工程を加えたもので、これによりさらに優れた容量特性、ESR特性、漏れ電流特性を示すことができた。

【0043】一方、比較例1および2のタンタル固体電解コンデンサは、化学酸化重合回数を15回行っても、本発明の実施の形態よりも上回る容量特性、ESR特性、漏れ電流特性が得られなかった。特に酸化剤にp-トルエンスルホン酸第2鉄を用いると、その特性は極端に悪くなる。

【0044】

【発明の効果】以上のように本発明の固体電解コンデンサの製造方法によれば、弁作用金属からなる多孔質体の陽極体に誘電体酸化皮膜層を形成し、この陽極体の表面に複素環式モノマーを含有する重合溶液とpH4以下の酸化溶液とを個々に含浸させて化学酸化重合により第1の導電性高分子層を形成し、続いて複素環式モノマーと酸化剤を含有する混合溶液に含浸させて化学酸化重合により第2の導電性高分子層を形成する製造方法により、多孔質体の内部の導電性高分子層の形成を容易に向上させることができるために、導電性高分子層を形成するのに必要な化学酸化重合回数を極端に低減して生産性を向上させるとともに、容量特性およびESR特性に優れた固体電解コンデンサを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態における固体電解コンデンサの構成を示す断面図

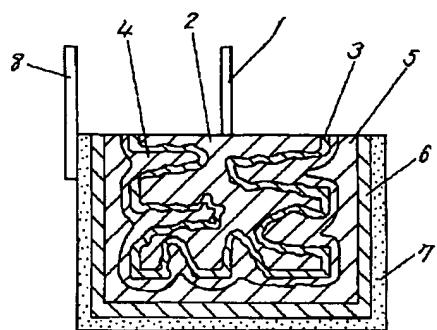
【図2】従来の固体電解コンデンサ素子の構成を示す断面図

【符号の説明】

- 1 陽極導出線
- 2 陽極体
- 3 誘電体酸化皮膜層
- 4 第1の導電性高分子層
- 5 第2の導電性高分子層
- 6 カーボン層
- 7 導電性接着層
- 8 陰極導出線

【図1】

- 1 陽極導出線
- 2 陽極体
- 3 鋼管体酸化皮膜層
- 4 第1の導電性高分子層
- 5 第2の導電性高分子層
- 6 カーボン層
- 7 導電性接着層
- 8 陰極導出線



【図2】

